This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- Y FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

MANUFACTURE OF ALUMINUM NITRIDE SINTERED BODY

Patent Number:

JP63011575

Publication date:

1988-01-19

Inventor(s):

HAYASHI ICHIRO; SUZUKI KEIICHIRO

Applicant(s):

ASAHI GLASS CO LTD

Requested Patent:

☐ <u>JP63011575</u>

Application Number: JP19860152792 19860701

Priority Number(s): JP19860152792 19860701

IPC Classification:

C04B35/58

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

Data supplied from the esp@cenet database - 12

JPS63-011575

Specification

1. Title of the Invention

PRODUCTION METHOD OF ALUMINUM NITRIDE SINTERED
BODY

2. Claims

- 1. A production method of an aluminum nitride sintered body, comprising: sintering an aluminum nitride formed body obtained by blending with 0.01 to 10% by weight in total of sulfides and/or thiocyanates of at least one kind of elements selected from Group IA elements (except H), Group IIA elements, Group IIIA elements (including lanthanides and actinides), Cu, Ag, and Zn.
- 2. The production method of an aluminum nitride sintered body according to claim 1, wherein the sulfides and/or thiocyanates are sulfides and/or thiocyanates of Group IIA elements.
- 3. The production method of an aluminum nitride sintered body according to claim 1 or 2, wherein the sulfides and/or thiocyanates are blended in an amount of 0.1 to 5% by weight in total.
- 3. Detailed Description of the Invention

[Field of the Invention]

The present invention relates to a production method of an aluminum nitride sintered body with high thermal conductivity.

[Prior Art]

An aluminum nitride sintered body has been supposed to have a high thermal conductivity theoretically; however, an aluminum nitride

powder is generally difficult to be sintered. Therefore, a variety of sintering aids for obtaining aluminum nitride sintered bodies with high density and high thermal conductivity have been proposed.

Representative examples are CaO, SrO, BaO, Y₂O₃, or carbonate and nitrates to easily be those oxides at the time of sintering. However, even when such oxide-based sintering aids are employed, depending on common sintering methods, aluminum nitride sintered bodies generally having thermal conductivity of only about 60 W/mK are obtained. In the case of using an oxide-based sintering aid so as to obtain aluminum nitride sintered bodies with further improved thermal conductivity, it is needed to use a special aluminum nitride powder or a second sintering aid in combination or to employ a special sintering method.

In addition to the oxide-based sintering aids, carbon, carbides, acetylides, nitrides, halides and hydrides have been proposed. However, many of these sintering aids are problematic in preparation, handling and safety property and, similarly to the case of the oxide-based sintering aids, they are accompanied with limitations in the option of raw material aluminum nitride powders and sintering conditions.

[Problems to be Solved by the Invention]

As described above, in consideration of the situation that a sintering method of an aluminum nitride powder by using conventionally widely employed oxide-based sintering aids such as those derived from oxides, carbonates, nitrates and the like cannot easily provide an aluminum nitride sintered body with sufficiently high thermal conductivity, an object of the present invention is to provide a production method of an aluminum nitride

sintered body having high thermal conductivity by employing sintering aids that are innovative, easy to prepare, handle and use and excellent in safety property.

[Means for Solving the Problems]

Accordingly, a production method of an aluminum nitride sintered body, comprises: sintering an aluminum nitride formed body obtained by blending with 0.01 to 10% by weight in total of sulfides and/or thiocyanates of at least one kind of elements selected from Group IA elements (except H), Group IIA elements, Group IIIA elements (including lanthanides and actinides), Cu, Ag, and Zn.

Hereinafter, the present invention will be described in detail.

With respect to the purity and particle size of a raw material aluminum nitride powder, any powder commonly used in this field can be used without limitations; however, it is preferable to use powders with purity of 95% or more and an average particle size of 4 µm or less. With respect to an aluminum nitride powder for producing a high density aluminum nitride sintered body, the degree of the content of Si and oxygen attributed to contamination as impurities or oxidation of particle surface becomes an issue. In the present invention also, it is desirable that such Si content and O content in a raw material aluminum nitride powder are less; however, the present invention is not limited thereto and, for example, an aluminum nitride powder having oxygen content of 2% or more may be employed and this point is also an advantage of the present invention.

As sintering aids, sulfides and/or thiocyanates of one or more
elements selected from Group IA elements (except H), Group IIA elements,

Group IIIA elements (including lanthanides and actinides), Cu, Ag, and Zn are employed.

The metal elements composing sulfides and thiocyanates are preferably Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Y, La, Ce, Cu, Ag, and Zn from a viewpoint of practical use. Sulfides and/or thiocyanates of Group IIA elements, especially Mg, Ca, Sr, and Ba among them, are desirable from a viewpoint of attainment of high thermal conductivity. Generally, one kind of these sulfides and thiocyanates is used and two or more kinds of them may be used. Further, within the scope of the object and the effect of the present invention, sintering aids other than sulfides and thiocyanates may be used in combination.

The content in total of the above-mentioned sulfides and/or thiocyanates as sintering aids is 0.01 to 10% by weight on the basis of interpolation in the weight of an aluminum nitride powder. When the blend amount of the sintering aids is less than 0.01%, the effect of the sintering aids cannot be sufficiently exhibited and when it exceeds 10%, the sintering is adversely inhibited or the characteristics of such as the thermal conductivity are deteriorated. According to the results of experiments, the blend amount is particularly preferable to be 0.1 to 5% by weight.

An aluminum nitride powder blended with a predetermined amount of sintering aids is formed into a desired shape as it is or as being added with an appropriate forming binder by a cold press, rubber press, or doctor blade formation method. The resulting formed body is subjected to sintering under isostatic pressure or sintering under uniaxial pressure (so-called hot press sintering). In the case of sintering under isostatic

pressure, a common sintering method for carrying out sintering in about atmospheric pressure or in reduced pressure including vacuum can be simply employed and, for example, a sintering method under isostatic pressure of 2 to 500 atmospheric pressure, especially preferably 5 to 100 atmospheric pressure, and a method, so-called hydroisostatic pressure sintering method, under further higher pressure of 1000 to 2000 atmospheric pressure may be employed. Non-oxidizing atmosphere of nitrogen, hydrogen or the like may be employed as the ambient atmosphere at the time of sintering and although it depends on the sintering method, the sintering temperature is generally 1500 to 2100°C.

[Operations and Effects]

Accordingly, while in the case of a conventional method for carrying out common sintering using oxide-based sintering aids, the thermal conductivity of the obtained aluminum nitride sintered body is at highest about 60 W/mK, in the case of the present invention, a sintered body obtained by common sintering is provided with thermal conductivity as high as, for example, 90 to 130 W/mK and also with a high density. Further, by a hot-press sintering method, it is possible to provide thermal conductivity as further high as 180 W/mK.

The reason why it is possible to obtain an aluminum nitride sintered body having such high thermal conductivity by the method is supposed to be as follows. That is, the above-mentioned sintering aids to be employed in the present invention are free from oxygen in their molecules except oxygen contaminating in form of impurities or attendant on crystal water and, accordingly, they are not converted simply into oxides. On the other hand,

conventionally known oxides, carbonates, nitrates, and sulfates of such as CaSO₄ exemplified in Japanese Unexamined Patent Publication No. 50-23411 are all converted easily into stable oxides by firing and remain in resulting sintered bodies. Such oxides are effective as sintering aids for an aluminum nitride powder, which is hard to be sintered, and simultaneously result in the existence of oxygen in grain boundary phases to inhibit improvement of the thermal conductivity. On the contrary, the above-mentioned sulfide and thiocyanates, similarly to O, S, exists stably as a divalent anionic element and works as a reducing agent to oxygen and form bonds with oxygen components derived from a raw material aluminum nitride powder, sintering aids, the ambient gas and the like to remove the oxygen components to the outside. Accordingly, it is supposed that sulfur derived form the sintering aids suppresses or prevents the existence of oxygen in grain boundary phases that inhibits improvement of the thermal conductivity of aluminum nitride sintered bodies. Moreover, as compared with acetylides, hydrides or carbon, they are excellent in preparation, handling and safety properties.

According to a production method of the present invention, aluminum nitride sintered bodies having high density and high strength as well as high thermal conductivity can be readily and easily obtained and many of the aluminum nitride sintered bodies have light transmitting property as well.

[Examples]

Hereinafter, the present invention will be practically described by way of examples; however, it is not intended that the present invention be

limited to these examples.

Example 1

To an aluminum nitride powder with an average particle diameter of 1.5 µm and an oxygen content of 2.5%, were added predetermined parts by weight of a variety of kinds of sulfides as shown in Table 1 to obtain mixtures each in 100 parts by weight in total. Each of the resulting mixtures was formed into a formed body by a cold isostatic pressing method. It is noted that, in the case of additives having crystal water, the weights which did not include the weight of the crystal water were shown. Each formed body was sintered in a common manner at 1900°C for 2 hours in nitrogen atmosphere of atmospheric pressure to obtain an aluminum nitride sintered body. The density and the thermal conductivity of each obtained aluminum nitride sintered body are shown in Table 1.

Example 2

To an aluminum nitride powder with an average particle diameter of 1.5 µm and an oxygen content of 1.8% were added predetermined parts by weight of a variety of kinds of sulfides as shown in Table 2 to obtain mixtures each in 100 parts by weight in total. Each of the resulting mixtures was formed into a formed body by a cold isostatic pressing method. It is noted that, in the case of additives having crystal water, the weights which did not include the weight of the crystal water were shown. Each formed body was sintered by hot press at 1850°C for 2 hours in nitrogen atmosphere of 300 kg/cm² pressures to obtain an aluminum nitride sintered body. The density and the thermal conductivity of each obtained aluminum nitride sintered body are shown in Table 2.

It is noted that the mark * attached to the items of Tables 1 and 2 shows comparative examples, the mark ** shows those for which two types of additives were added together, and the addition amounts shown in front are for the elements shown in front and those in rear are for those in rear.

Table 1

Type of additive	Amount of additive (part by weight)	Density (g/cm²)	Thermal conductivity (W/mK)
*CaS	0.005	3.14	80
CaS	0.003	3.23	
CaS	1		118
CaS	3	3.26	131
CaS	8	3.25	120
*CaS	1	3.22	98
	12	3.01	70
MgS	1	3.15	95
SrS	1	3.24	125
BaS	1	3.21	110
Li ₂ S	1	3.16	95
Na_2S	1	3.14	90
K_2S	1	3.18	95
Al_2S_3	1	3.15	90
Y_2S_3	1	3.28	128
La_2S_3	1	3.24	122
Ce_2S_2	1	3.24	113
Cu ₇ S	1	3.15	90
\mathbf{Cus}	1	3.15	90
Ag_2S	1	3.17	85
ZnS	1	3.15	90
Ca(SCN) ₂	1	3.26	130
Ba(SCN) ₂	1	3.25	120
LiSCN	1	3.22	103
KSCN	1	3.23	92
AgSCN	1	3.24	98
CuSCN	1	3.22	102
**CaS+Ca(SCN) ₂	1+1	3.25	121
**BaS+LiSCN	1+0.2	3.24	117
*CaCo ₃	Ö .	3.20	60

Table 2

Type of additive	Amount of additive (part by weight)	Density (g/cm²)	Thermal conductivity (W/mK)
CaS	1	3.26	182
BaS	1	3.24	164
Li_2S	1	3.23	141
Y_2S_3	2	3.26	180
La_2S_3	3	3.26	171
Ca(SCN) ₂	1	3.26	176
Ba(SCN) ₂	1	3.24	152
**CaS+Ca(SCN) ₂	0.5+0.5	3.26	179
**Bas+LiSCy	0.5+0.5	3.25	174
$*CaF_2$	1	3.25	120
*None	-	3.14	60

文献5

⑲日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭63 - 11575

@Int Cl. 4

識別記号

厅内整理番号

每公開 昭和63年(1988)1月19日

C 04 B 35/58

104

F-7158-4G B-7158-4G A-7158-4G

審查請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

②発明の名称 窒化アルミニウム焼結体の製造法

> 頤 昭61-152792 ②特

田の 頤 昭61(1986)7月1日

仓発 明 者 林

郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町松原1150 旭硝子株式会社

研究開発部内

经验 門 者 鈴木 恵 一 朗

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町松原1150 旭硝子株式会社

研究開発部内

①出 頭 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

邳代 理 人 弁理士 内 田 眀 外2名

190

1. 発明の名称

並化アルミニウム統結体の製造法

- 2.特許請求の範囲
 - 1. I A 終元素(ただしHを除く)、 N A 核元 訳、Ⅲ A 族元素(ただしランタノイド元素お よびアクチノイド元素を含む)、Cu、Agおよ びZnから選ばれる元素の一種以上の変化物お よび/またはチォシアン酸塩を出位で0.01~ 10重量%配合されてなる変化アルミニウム粉 次の皮形体を焼結することを特徴とする窒化 アルミニウム焼結体の製造法。
- 2. 前記錠化物および/またはチオシアン酸塩は II A 族元業の変化物および/またはチォシア ン競塩である特許請求の範囲第1項記載の窒 化アルミニウム蟾蜍体の製造法。
- 3. 前記覧化物および/またはチォシアン酸塩を 地景で0.1~5重量%配合されてなる特許請 次の範囲第1項または第2項記載の変化アル

ミニウム焼結体の製造法。

3 . 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

水苑明は、高い熱伝導串を存する室化アルミ ニウム焼結体の製造法に関する。

【従来の技術】

窒化アルミニウム焼結体は、圧論的には高い 然伝導率を存することが予測されていせいる が、空化アルミニウム初次は一般に焼結が困難 でもある。そこで、高密度・高熱伝導率の窒化 アルミニウム焼鯖体を摂るための各種の焼詰助 削が処案されている。

その代変的なものは、CaO.SrO.8aO.Y2O1. お るいは雄騎時に容易にこうした歴化物となる没 酸塩、硝酸塩である。しかし、このような酸化 物系統結功剤を採用しても、近常抗結決によっ ては一般に60W/mK程度の熱伝導率を打する室化 アルミニクム蟾藉体しか得られない。酸化物系 抗結助問を用いて、さらに高い熱伝母塩を打す る窒化アルミニウム焼結体を得ようとすると、

特殊な原料を化アルミニウム数次を使用したり、 羽二の旋動助剤を併用したり、 特殊な焼結 洗を採用したりする必要があった。

酸化物系以外の焼類助剤として、炭素、皮化物、アセチリド、塑化物、ハロゲン化物、水素化物なども提案されている。しかし、こうした焼結助剤の多くは、翼型・取扱い・安全性の点で問題があったり、酸化物系焼結助剤の場合と同様に、原料変化アルミニウム粉束や焼結条件の選択に調約を伴うものであった。

[発明の解決すべき問題点]

このように、従来から多用されている酸化物、次酸塩、硝酸塩などの酸化物系焼結の剤を用いる薬化アルミニウム粉末の焼結によっては、いまだ光分に高い熱伝導率を加える空化でルミニウム焼結体が容易には得られないことを取扱い、安全性などの点でも簡便に使用できる境という。安全性などの点でも増更に使用できる境がある変化アルミニウム焼結体の製造法を促

料型化アルミニウム効果中のこうしたSi含量、酸素含量は小さい力が望ましいものの、これに別約されず、例えば酸素含量が2%以上の窒化アルミニウム効果であってもよく、この点も本発明の利点の一つである。

抗結助剤としては『A放(ただし目を除く)、『A放、『A抜(ただしランタノイド元素およびアクチノイド元潔を含む)、Cu、AsおよびZnから選ばれる一種または二種以上の元素の硫化物および/またはチオシアン酸塩が採用される。

磁化物、チオシアン酸塩を構成する金属元素 程としては、Li.Na.K.Mg.Ca.Sr.Ba.Al.Y.La. Ce.Cu.As.Zn が実用的には好ましい。日A族元 沢、なかでもMg.Ca.Sr.Ba の硫化物および/ま たはチオシアン酸地が高い熱伝導器を得る点で は望ましい。こうした硫化物、チオシアン酸塩 は近常はいずれか一種を使用するが、二種以上 を併用してもよい。さらに木屋明の目的・効果 を切わない範囲で硫化物ないしはチオシアン酸 低することを目的とする。

【問題点を解決するための手段】

しかして、水免明の変化アルミニウム焼結体の製法は、『A 族元素(ただし月を飲く)、 II A 族元素(ただしランタノイド元素 およびアクチノイド元素を含む)、 Cu、 A a および Z a から遊ばれる元素の一種以上の磁化物および Z a から遊ばれる元素の一種以上の磁化物および Z またはチオシアン酸塩を単位で0.01~10 重量 %配合されてなる 室化アルミニウム粉末の成形体を焼結することを特徴とする。

以下に水発明を詳細に説明する。

駅料室化アルミニウム粉次の頻度、粒径については、この分野で常用されるものであれば格別の制約なしに使用できるが、頻度としては95%以上のもの、平均粒径としては4m以下のものが好ましい。高密度変化アルミニウム旋転の数値用変化アルミニウム粉末に関しては、不知数値用変化アルミニウム粉末に関しては、不知能として過入し、あるいは粒子表面の酸化などによってもたらされるSi含量、酸素含量の多球が一般には問題とされる。本発明においても頭が一般には問題とされる。本発明においても可能では、

塩以外の焼結助剤を併用してもよい。

地站明問としての问記した優化物および/またはチオシアン酸塩はその合計量として、 液化アルミニウム粉末重量に対し、内掛けで0.01~10重量%配合される。配合量が0.01%より少ないと焼結助問の効果が充分に発現されないし、10%より多いと、かえって焼結を顕習したり、 然伝収取などの特性を損なう。 実験結果によると、配合量を0.1~5重量%とするのが特に針ましい。

100 久正の均等加圧下の焼粘洗や、これを上回ってさらに1000~2000気圧といったいわゆる熱間の水圧加圧焼結洗を採用してもよい。焼結時の雰囲気は重素または水溝などの非酸化性雰囲気が採用され、焼結温度は焼結洗にもよるが、通例は1500~2100℃が採用される。

[作用および効果]

しかして、従来法の酸化物系统結助剤を用いて通常焼結した場合には得られた変化アルミニウム焼結体の熱伝導率はおおよそ60W/mK程度にとざまるのに対し、本発明によれば、通常焼結法による焼結体であってもこれを上回って、例えば90~130W/mX といった熱伝導部を育し、かつ、高度を傾える。また、ホットプレス焼結びによる焼結体は、さらに180W/mX といった高い熱伝導率を備えることも可能である。

本発明によって何故かかる高い為伝導率を具 網する空化アルミニウム焼結体が得られるかに ついては次のような理由によるものと考えられ る。すなわち、本発明に用いられる上述の焼結

考えられる。 その上、例えばアセチリド、水楽化物、炭素などと比べても関製・取扱い・安全性の点ですぐれている。

本発明の製造法によれば高密度高強度にして、かつ高い然伝感率を有する変化アルミニウム焼結体が瞬便容易に得られ、かつこの変化アルミニウム焼結体の多くは透光性をも有する。

【灵施例】

以下に実施例によって水苑別を具体的に例示するが、水苑別はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

平均校区1.5 mm,酸混合有量2.5 %の窒化アルミニウム粉末にあ1選に示す各種硫化物などの経知剤を所定重量部経知して全体を100 亚昼路とし、得られた混合粉末を冷断形木圧プレスとによって成形体とした。なお、結晶水を有する経知剤については結晶水の分を控除した重量である。この成形体を大気圧の窒濃が開気でにて1900℃で2時間通常機能して変化アルミニウ

助剤は、不純物として混入したり結晶水などと して付額的に存在する分を除くと分子中に酸素 分がなく、したがって焼菇中に単純に酸化物と なるものではない。これに対し、従来より公知 の般化物、炭酸塩、硝酸塩、さらには特別四 50-23411で例示されているCaSO。 など の監験担は、いずれも焼坂によって容易に安定 な酸化物となって旋結体中に競存する。こうし た酸化物は強統結性である変化アルミニウム粉 来の焼結助剤として効くと阿時に、 粒界相中に 酸素分が存在することともなって為伝導率の向 上を狙害する。一刀、上忍した硫化物やチォシ アン酸塩においては、SはOと阿様に2個の鳥 性元素として安定に存在するとともに、酸素に 対しては夏元剤として機能し、原料変化アルミ ニウム粉末、焼菇助剤、雰囲気その他に由来す る酸素分と焼薪過程で結合して、この酸素分を 外部に排除する作用を有し、もって窒化アルミ ニウム説新体中の熱伝導率向上を阻害する粒界 相の融表の存在を抑制ないしは防止するものと

ム雄結体を得た。得られた室化アルミニウム焼 結体の密度と熱伝導率を第1表に示す。

灭炮例 2

平均被径1.5 μm. 酸聚合析尿1.8 %の変化アルミニウム粉末に第2 表に示す各種硫化物などの添加剂を所定重量部添加して全体を100 重量部とし、将られた現合粉末を冷間が水圧プレス法によって成形体とした。なお、結晶水を有する緩加剤については結晶水の分を連除した重量である。この成形体を重素雰囲気下にて300 ks/cm2の圧力にて1850で、2 時間ホットプレス 焼結して変化アルミニウム焼結体を得た。得られた変化アルミニウム焼結体の密度と熱伝導率を第2 表に示す。

なお、第1表および第2表において半印は比較例であり、米米印は2種の添加額を併用したものであり、各級加剤の添加量は前者同士、後者阿士が対応する。

特開昭63-11575 (4)

y. 1 K

		,	
話 加 剤 の 祖 凯	統 加 景 (承景器)	答 (度 (g/cm³)	热压退率 (Y/mK)
*CaS	0.005	3.14	8.0
CaS	0.02	3.23	118
CaS	1	3.26	131
CaS) 3	3.25	120
CaS	8	3.22	98
*CaS	12	3.01	70
MgS	1	3.15	9.5
SrS	1	3.24	125
BaS	1	3.21	110
l Li.S	1	3.16	9.5
Na ₇ S	1	3.14	80
K,S	1	3.18	95
A 1 / S 3	i	3.15	90
Y:S:	1	3.26	128
La:S3	1 1	3.24	122
CerS3	1	- 3.24	113
CuzS	ı	3.15	90
CuS	1	3.15	90
Ag: S	1	3.17	95
ZnS	1	3.15	9.0
Ca(SCN),	1	3.26	130
Ba(SCM);	1	3.25	120
Lisch	i.	3.22	103
KSCN	1 1	3.23	92
A 8 S C N C u S C N	1 1	3.24	98
**CaS+Ca(SCN),	.1.	3.22	102
**BaS+LiSCN	1.0	3.25	121
*CaCO1	1+0.5	3.24	117
- 5600)	1	3.20	60

那 2 双

は、資産を	経 加 量 (重量)	密 度 (g/cm²)	為伝導率 (W/mK)
CaS	1	3.26	182
845	1	3.24	164
Li, S	1	3.23	141
¥ 2 S 3	2	3.26	180
La, S,	3	3.26	171
Ca(SCN);	1	3.26	178
Ba(SCN),	1	3.24	152
**CaS+Ca(SCN);	0.5+0.5	3.26	179
* * BaS - Lisch	0.5+0.5	3.25	174
*CaF?	1	3.25	120
・なし	-	3.14	60

代型人内 田 明 作型人获原死一 代别人安 西 第 夫